

10/501987

DT09 Rec'd PCT/PTO 21 JUL 2004

PAT-NO: JP402088782A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 02088782 A

TITLE: PRODUCTION OF DIAMOND-COATED MEMBER

PUBN-DATE: March 28, 1990

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SATO, YASUSHI

SAITO, YUKIO

GOMI, KENICHI

NISHIMURA, SHIGEOKI

SAKODA, KOTARO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HITACHI LTD

N/A

BABCOCK HITACHI KK

N/A

APPL-NO: JP63239771

APPL-DATE: September 27, 1988

INT-CL (IPC): C23F017/00, C23F004/00

US-CL-CURRENT: 252/79.2

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To easily produce the title diamond-coated member having excellent adhesion by selectively vapor-etching a binder of Co, etc., on the surface of a cermet substrate, and thereby forming a diamond film on the substrate surface.

**CONSTITUTION:** The cermet substrate 3 with the surface coated with a binder consisting of Co and/or Ni is set in a reaction vessel 2, the vessel 2 is depressurized by a vacuum pump 5, and a gaseous etchant contg. at least one kind among carbon monoxide, water, and gaseous hydrogen halides is introduced from an inlet pipe 1. The substrate 3 is then heated to a specified temp. by a heater 7, a plasma is produced from a microwave power source 4 through a waveguide 6, and the surface of the substrate 3 is etched. When the etching is finished, a diamond film forming gas is supplied to the reaction vessel 2 from the inlet pipe 1 to produce plasma, and a diamond film is formed on the surface of the substrate 3. By this method, a diamond-coated member having excellent adhesion is easily obtained in a short time.

**COPYRIGHT:** (C)1990,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 平2-88782

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 23 F 17/00  
4/00

識別記号

庁内整理番号

A

7047-4K  
7047-4K

⑬ 公開 平成2年(1990)3月28日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全6頁)

⑭ 発明の名称 ダイアモンドコーティング部材の製造法

⑮ 特 願 昭63-239771

⑯ 出 願 昭63(1988)9月27日

⑰ 発 明 者 佐 藤 康 司 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 発 明 者 斉 藤 幸 雄 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑲ 発 明 者 五 味 憲 一 茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑳ 出 願 人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

㉑ 出 願 人 バブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 中 本 宏 外1名  
最終頁に続く

明 細 書

1 発明の名称

ダイアモンドコーティング部材の製造法

2 特許請求の範囲

- 1 サーメット基体表面に存在するO<sub>2</sub>及び／又はH<sub>2</sub>よりなる結合剤を選択的に気相エッチングした後、該基体表面にダイアモンド膜を形成させることを特徴とするダイアモンドコーティング部材の製造法。
- 2 該気相エッチングするガスとして一酸化炭素、水又はハロゲン化水素ガスの少なくとも一種類を含むガスを用いる請求項1記載のダイアモンドコーティング部材の製造法。
- 3 気相エッチングガスと該基体表面へのダイアモンド膜形成ガスが同種のガスからなる請求項1又は2記載のダイアモンドコーティング部材の製造法。
- 4 請求項3記載のガスとして、一酸化炭素と水素の混合ガスを用いるダイアモンドコーティング部材の製造法。

5 サーメット基体表面へのO<sub>2</sub>及び／又はH<sub>2</sub>の選択的気相エッチング工程と該基体表面へのダイアモンド膜形成工程とを同一の装置内で行う請求項1～4のいずれか1項に記載のダイアモンドコーティング部材の製造法。

6 請求項1～5のいずれか1項に記載された製造法で得られたダイアモンドコーティング部材を用いたダイアモンドコーティング工具。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ダイアモンドをコーティングした材料の製造法及びその材料を用いた工具に関し、特に容易に密着性に優れたダイアモンド膜を形成するのに好適な前処理法に関する。

〔従来の技術〕

超硬工具材には、WC-Co等を用いたサーメットや、この超硬合金の表面をさらにTiN、TiAlN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等で被覆する硬質物質が利用されている。しかし、切削加工能率の向上に伴い、工具の耐磨耗性や寿命延長等の観点から、より硬度の大きい

コーティング部材に対する要求が高まっている。

高硬度、耐摩耗性に優れたダイヤモンドは最適な部材であり、サーメット基体上にコーティングできれば著しく切削加工能率が向上できる。しかし、ダイヤモンドをサーメット基体上に気相合成する際、サーメット基体を構成する Co や Ni が触媒的に作用してメタン等の炭素源となるガスの分解を速めるためグラフアイトが析出し易くなる。

このため基体上に直接ダイヤモンド膜を形成し難い。またコーティングできたとしても、切削時の摩擦熱等による高温状態で使用した場合、Co や Ni がダイヤモンドのグラフアイトへの転移反応を触媒的に促進するため、Co や Ni の接触面がグラフアイト化してしまい密着性を低下させ、膜の剥離が起きる原因になる。従つて Co や Ni を含むサーメット基体上に直接コーティングすることは好ましくない。

Co や Ni の影響を防いで密着力を向上させる従来方法として特開昭 58-126972 号公報に記載のように基体とダイヤモンド膜の間に TiO<sub>2</sub>、

(3)

本発明の目的は、密着性に優れたダイヤモンド膜をサーメット基体上に経済的に簡単なプロセスで形成する方法及びそれを用いた工具を提供することにある。

〔課題を解決するための手段〕

上記目的は、サーメット基体表面に存在する Co 及び/又は Ni よりなる結合剤を選択的に気相エッチングした後、該基体表面にダイヤモンド膜を形成させることによつて、達成される。

すなわち、本発明は、サーメット基体表面に存在する Co 及び/又は Ni よりなる結合剤を選択的に気相エッチングした後、該基体表面にダイヤモンド膜を形成させることを特徴とするダイヤモンドコーティング部材の製造法に関する。

上記製造法において、気相エッチングするガスとしては、一酸化炭素、水又はハロゲン化水素ガスの少なくとも一種類を含むガスが用いられる。

また、気相エッチングガスと該基体表面へのダイヤモンド膜形成ガスが同種のガス、例えば、一酸化炭素と水素の混合ガス等を用いることができ

(5)

TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、や AlN 等の中間層を介したダイヤモンド膜のコーティング方法、あるいは、特開昭 61-52363 号公報に記載のように酸洗処理などの前処理により Co や Ni を除去してダイヤモンド膜をコーティングする方法がある。

〔発明が解決しようとする課題〕

上記した従来技術での中間膜形成法では、サーメット基体上に TiO<sub>2</sub>、TiN、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の中間膜を形成するため高価な装置が必要となる。またこれら中間膜はスパッタ等により形成され表面の平滑性が良いため密着性は十分でない。

酸洗処理法では、水洗、乾燥等の複雑な工程や廃液処理等に問題があり、さらに Co や Ni 以外にサーメット基体の主成分である WC までもエッチングしてしまうので、基体表面状態が粗れてダイヤモンド膜コーティング後の膜平滑性も悪くなる。

上記したように従来技術はダイヤモンドの平滑性やプロセスの経済性に十分な配慮がなされておらず工具の寿命、仕上げ面精度、価格等問題があつた。

(4)

る。そして、サーメット基体表面への Co 及び/又は Ni の選択的気相エッチング工程と該基体表面へのダイヤモンド膜形成工程とは、同一の装置を用いて行うことができる。その装置としては、気相エッチング用あるいはダイヤモンド膜形成用として既存の装置が使用できる。

さらに、本発明の製造法によつて得られたダイヤモンドコーティング部材は、密着性に非常に優れており、ダイヤモンドコーティング工具の作成に好適である。

以下、本発明の一例を図 1 図を用いて説明する。ガス導入管 1 からエッチングガスが、真空ポンプ 5 で減圧された反応容器 2 に供給される。反応容器 2 には基体 3 が設置されている。基体 3 はヒータ 7 により所定温度に加熱後マイクロ波電源 4 から導波管 6 を通しプラズマを発生させ、基体 3 表面をエッチング処理する。所定時間エッチング処理した後、ガス導入管 1 からダイヤモンド膜形成ガスを反応容器 2 に供給する。プラズマを形成させて基体 3 の表面にダイヤモンド膜あるいはダイ

(6)

ダイヤモンド状炭素膜を形成するダイヤモンド膜は、水素と一酸化炭素や水素とメタン等の炭化水素ガス又は水素とアルコール、アセトン等の含酸素有機化合物をプラズマ又は熱フィラメントにより分解することにより形成される。

プラズマ形成には、マイクロ波、高周波、直流電源を利用することができる。

#### 〔作用〕

一酸化炭素、水又はハロゲン化水素はプラズマ等により励起活性化され、サーメット基体表面の反応し易い Co や Ni と反応し、塩化水素の場合揮発性の  $\text{CoCl}_4$ ,  $\text{NiCl}_4$ 、水の場合は  $\text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、一酸化炭素の場合は  $\text{Co}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  等をそれぞれ形成してエッチングされると推定される。特に一酸化炭素、水の場合は Co や Ni との反応性が高いので、ダイヤモンドの核が発生し難い Co や Ni を選択的に基体表面から除去することができ、同時に表面に微細な傷をつけることができるので基体との密着力の大きいダイヤモンド膜が形成できる。

(7)

んど検出されておらず Co 及び Ni が除去されていることが確認できた。このエッチング処理した基体上にダイヤモンド膜の形成を以下の条件で行った。

反応ガス :  $\text{CH}_4$  (1 vol%) +  $\text{H}_2$  (99 vol%)  
 圧力 : 40 Torr  
 マイクロ波出力 : 1 kW  
 基体温度 : 800 °C  
 反応時間 : 5 h

基体に形成された膜は膜厚 2  $\mu\text{m}$  で X 線回折及びラマンスペクトルによりダイヤモンド膜と同定された。該ダイヤモンド膜と基体との密着力を引っ張り法により測定し、2.1 ~ 2.7  $\text{kg}/\text{mm}^2$  の値を得た。この値はコーティング工具膜として実用に充分耐える密着力である。

比較例としてエッチング処理しない基体を用い上記した条件下で膜を形成した。X 線回折法で膜を同定したところダイヤモンド及びグラフアイトに基づくピークが検出された。基体との密着力を測定した結果 0.1 ~ 0.2  $\text{kg}/\text{mm}^2$  と実用に耐えない

(9)

#### 〔実施例〕

以下、実施例を用いて本発明をさらに詳細に、具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

#### 〔実施例 1〕

第 1 図に示すプラズマ反応装置を用い、 $\text{CH}_4$  (20%)、Co (6%)、Ni (8%)、WC (66%) からなる組成を有するサーメット基体表面の Co 及び Ni を下記に示す条件でプラズマエッチング処理した。

エッチングガス :  $\text{CO}$  (2 vol%) +  $\text{H}_2$  (98 vol%)  
 圧力 : 40 Torr  
 マイクロ波出力 : 500 W  
 基体温度 : 600 °C  
 処理時間 : 10 分

プラズマエッチング処理しない基体とエッチング処理した基体表面を SIMS (二次イオン質量分析) により Co 及び Ni を分析した。エッチング処理しない基体からは Co 及び Ni が検出されたが、エッチング処理した基体からは Co 及び Ni がほとんど

(8)

値であつた。

#### 〔実施例 2〕

実施例 1 と同じ基体と装置を用い Ar (95 vol%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (5 vol%) のエッチングガスを用いて、下記に示す条件下でエッチング処理を行った。

圧力 : 40 Torr  
 マイクロ波出力 : 500 W  
 基体温度 : 600 °C  
 処理時間 : 10 分

エッチング処理後、基体表面を SIMS により分析し、Co 及び Ni が基体表面から除去されていることを確認した。該基体を用いて実施例 1 と同じ条件で約 2  $\mu\text{m}$  膜厚のダイヤモンド膜を形成した。引っ張り法による基体との密着力の測定結果は 2.3 ~ 2.8  $\text{kg}/\text{mm}^2$  の優れた密着強度を示した。

#### 〔実施例 3〕

実施例 1 と同じ基体と装置を用い Ar (90 vol%) +  $\text{H}_2\text{O}$  (10 vol%) のエッチングガスを用いて実施例 2 と同条件下でエッチング処理した。

(10)

基体表面を8 I M Bにより、Co及びNiが基体表面から除去されていることを確認した。該基体を用いて実施例1と同じ条件で約2 μm 膜厚のダイヤモンド膜を形成した。膜の基体との密着力の測定結果は1.5～2.2 kg/cm<sup>2</sup>の値を示した。

#### 〔実施例4〕

基体としてWC (94 wt% - Co (6 wt%)) の超硬合金で、ISO規格SPGM 422の切削工具用スローアウエイチップを用いて、実施例1と同じ反応装置により、COとH<sub>2</sub>の混合ガスでエッチング処理を行つた。エッチング処理後継続してCO (5 vol%) - H<sub>2</sub> (95 vol%) の混合ガスを用いて下記に示す条件下で、膜厚5 μmのダイヤモンド膜をコーティングした。

マイクロ波出力：1 KW

圧 力：40 Torr

基体温度：800℃

反応時間：1 h

該コーティング基体を用いて下記の条件で切削テストを行つた。

01

エッチング処理した両者の基体表面近傍のO<sub>2</sub>濃度を8 I M B (二次イオン質量分析法)により分析した結果を第2図に示す。すなわち、第2図は、それらの結果をスパッタ時間 (min、横軸) とO<sub>2</sub><sup>+</sup> 強度 (任意単位、縦軸) との関係で示すグラフである。この第2図によれば、酸洗法に比べ、本発明によるエッチング処理法で行えば、基体表面近傍のO<sub>2</sub>を選択的に低減できることが確認された。

この両者のチップ上に、第1図の装置でダイヤモンド膜を形成し、切削テストを行つた。

#### 膜形成条件は

反応ガス：H<sub>2</sub> - 2 wt% CH<sub>4</sub>

圧 力：40 Torr

マイクロ波出力：800 W

反応時間：5 h

の条件で、膜厚3 μmのダイヤモンド膜形成を行い、次の条件でアルミ切削テストによる性能評価を行つた。

被切削材：AL-1.3 wt% Si合金

03

被切削材：1.1 wt% Si合金

周速度：500 m/min

切込み：1.0 mm

送り：0.5 mm/rev

切削テストの結果、切削時間100分でも膜の剝離は認められず密着性に優れたダイヤモンドコーティング工具が得られた。

#### 〔実施例5及び比較例〕

通常の酸洗法との比較の目的で実施例4に示したWC-6重量% Coの切削チップを用いて、本発明によるCOプラズマ処理との比較を行つた。表1に両者のエッチング処理条件を示す。

表 1

処理方法	処 理 条 件	処理時間
酸 洗 法	エッチング溶液：10% HCl水溶液	3 hr
本発明による処理法	ガス：H <sub>2</sub> - 2 wt% CO 圧力：40 Torr 出力：600 W	15 min

02

周速度：500 m/min

切込み：1.0 mm

送り：0.5 mm/rev

この結果通常酸洗法でエッチング処理した切削チップの寿命は50分であつたのに対し、本発明によるエッチング処理を施した切削チップは切削時間90分でも膜の剝離は起らず全く正常であつた。これより、本発明によれば密着性の優れたダイヤモンドコーティング工具が得られることが明らかとなつた。

また本発明によるエッチング処理法を用いれば酸洗法に比べエッチング処理時間を1/10以下に短縮でき、さらに製造プロセスも全てドライプロセスで行える等の特長がある。

#### 〔発明の効果〕

本発明によれば、サーメット基体表面に存在するO<sub>2</sub>やNiよりなる結合剤をプラズマ等で気相エッチングすることができるので、容易に単時間で密着性に優れたダイヤモンドコーティング部材が製造できる。しかも、エッチング処理及びダイ

04

モンド膜形成を同一の反応容器で又は反応ガス組成を変えて、同一装置で行わせることが可能のためプロセスの簡略化が図れる。

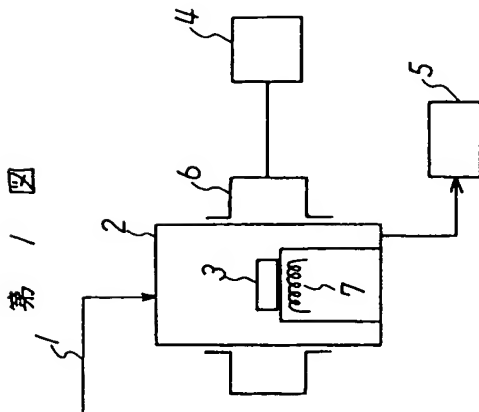
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例を示す構成図、第2図は本発明及び酸洗法によるエッチング状態を示すグラフである。

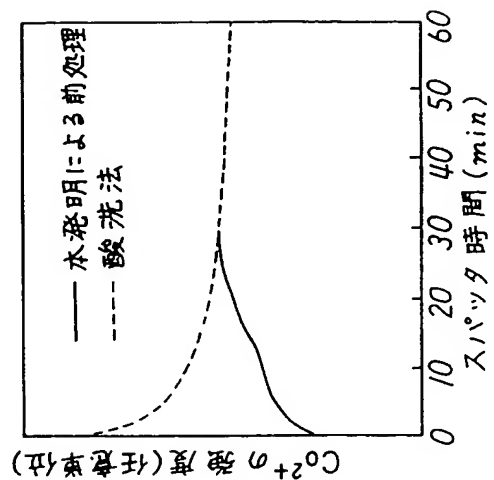
- 1・・・反応ガス、
- 2・・・反応容器、
- 3・・・基体、
- 4・・・マイクロ波電源、
- 5・・・真空ポンプ、
- 6・・・導波管、
- 7・・・ヒータ

特許出願人	株式会社 日立製作所
同	パブコック 日立株式会社
代理人	中 本 宏
同	井 上 昭

09



第2図



第1頁の続き

⑦発明者

西村

成興

茨城県日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑧発明者

佐古田

光太郎

神奈川県横浜市磯子区磯子1-2-10 パプコック日立株式会社横浜工場内